



|  |  |   |  |
|--|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation 7 :<br><br>H01F 1/36, 1/44  |  | A1  | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/26927             |
|  |  |   | (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. Mai 2000 (11.05.00) |
| <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08352</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 4. November 1999 (04.11.99)</p> <p>(30) Prioritätsdaten:<br/>198 52 152.9 4. November 1998 (04.11.98) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): MEDIPORT KARDIOTECHNIK GMBH [DE/DE]; Wiesenweg 10, D-12247 Berlin (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BUSKE, Norbert [DE/DE]; Eschenbachstrasse 4, D-12437 Berlin (DE).</p> <p>(74) Anwälte: GULDE, Klaus, W. usw.; Gulde Hengelhaupt Ziebig, Schützenstrasse 15 – 17, D-10117 Berlin (DE).</p>  |  | <p>(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Veröffentlicht<br/><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i></p> |  |
| <p>(54) Title: MAGNETIC PARTICLES, MAGNETIC DISPERSIONS AND METHODS FOR THE PRODUCTION THEREOF</p> <p>(54) Bezeichnung: MAGNETISCHE TEILCHEN, MAGNETISCHE DISPERSIONEN UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to magnetic particles, magnetic dispersions and methods for the production thereof. The objective of the invention is to provide magnetic particles and magnetic dispersions in addition to methods that enable the magnetic particles and magnetic dispersions to be produced, whereby said particles have hydrophobic and hydrophilic surface characteristics and are able to enter into bonding reactions with other molecules and have a high aggregate stability in aqueous solvents as well as in organic solvents. This is achieved by means of magnetic particles that are characterized in that a compound of general formula (I) is bonded to the surface of the magnetic particles, whereby R<sub>1</sub> represents a carboxylic acid group, sulphonate acid group or phosphonic acid group or the salts thereof, R<sub>2</sub> represents alkyl or alkenyl groups of C<sub>1</sub>–C<sub>30</sub> atoms, with or without OH groups, R<sub>3</sub> represents a group with a positive induction effect such as unbranched and branched alkyl groups with C<sub>1</sub>–C<sub>10</sub> atoms in addition to hydrogen, and B represents 1–4 methylene groups.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung bezieht sich auf magnetische Teilchen, magnetische Dispersionen und Verfahren zu Ihrer Herstellung. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, sowohl magnetische Teilchen und magnetische Dispersionen als auch Herstellungsverfahren für diese anzubieten, wobei die Teilchen sowohl hydrophobe als auch hydrophile Oberflächeneigenschaften aufweisen, Bindungsreaktionen mit weiteren Molekülen einzugehen in der Lage sind und sowohl in wässrigen als auch in organischen Lösungsmitteln eine hohe Aggregationsstabilität aufweisen. Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit magnetischen Teilchen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß auf der Oberfläche von magnetischen Partikeln, eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) gebunden ist, wobei R<sub>1</sub> eine Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppe bzw. deren Salze; R<sub>2</sub> Alkyl oder Alkenylgruppen von C<sub>1</sub> bis C<sub>30</sub>, mit oder ohne OH-Gruppen; R<sub>3</sub> Gruppe mit positivem Induktionseffekt wie unverzweigte und verzweigte Alkylgruppen von C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub> sowie Wasserstoff und B 1 bis 4 Methylengruppen sind.</p> |  |   |  |

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                              |    |                                   |    |   |    |                                |
|----|------------------------------|----|-----------------------------------|----|---|----|--------------------------------|
| AL | Albanien                     | ES | Spanien                           | LS | Lesotho   | SI | Slowenien                      |
| AM | Armenien                     | FI | Finnland                          | LT | Litauen   | SK | Slowakei                       |
| AT | Österreich                   | FR | Frankreich                        | LU | Luxemburg                                       | SN | Senegal                        |
| AU | Australien                   | GA | Gabun                             | LV | Lettland  | SZ | Swasiland                      |
| AZ | Aserbaidschan                | GB | Vereinigtes Königreich            | MC | Monaco  | TD | Tschad                         |
| BA | Bosnien-Herzegowina          | GE | Georgien                          | MD | Republik Moldau                                 | TG | Togo                           |
| BB | Barbados                     | GH | Ghana                             | MG | Madagaskar                                      | TJ | Tadschikistan                  |
| BE | Belgien                      | GN | Guinea                            | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan                   |
| BF | Burkina Faso                 | GR | Griechenland                      | ML | Mali  | TR | Türkei                         |
| BG | Bulgarien                    | HU | Ungarn                            | MN | Mongolei  | TT | Trinidad und Tobago            |
| BJ | Benin                        | IE | Irland                            | MR | Maurenien                                       | UA | Ukraine                        |
| BR | Brasilien                    | IL | Israel                            | MW | Malawi  | UG | Uganda                         |
| BY | Belarus                      | IS | Island                            | MX | Mexiko  | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada                       | IT | Italien                           | NE | Niger   | UZ | Usbekistan                     |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan                             | NL | Niederlande                                     | VN | Vietnam                        |
| CG | Kongo                        | KE | Kenia                             | NO | Norwegen  | YU | Jugoslawien                    |
| CH | Schweiz                      | KG | Kirgisistan                       | NZ | Neuseeland                                      | ZW | Zimbabwe                       |
| CI | Côte d'Ivoire                | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | PL | Polen   |    |                                |
| CM | Kamerun                      | KR | Republik Korea                    | PT | Portugal  |    |                                |
| CN | China                        | KZ | Kasachstan                        | RO | Rumänien  |    |                                |
| CU | Kuba                         | LC | St. Lucia                         | RU | Russische Föderation                            |    |                                |
| CZ | Tschechische Republik        | LI | Liechtenstein                     | SD | Sudan   |    |                                |
| DE | Deutschland                  | LK | Sri Lanka                         | SE | Schweden  |    |                                |
| DK | Dänemark                     | LR | Liberia                           | SG | Singapur  |    |                                |
| EE | Estland                      |    |                                   |    |   |    |                                |

---

**Magnetische Teilchen, magnetische Dispersionen und  
Verfahren zu ihrer Herstellung**

---

**Beschreibung**

15 Die Erfindung bezieht sich auf magnetische Teilchen, magnetische Dispersionen und Verfahren zu Ihrer Herstellung gemäß den Oberbegriffen der Ansprüche 1 und 6.

20 Magnetische Teilchen werden auf vielfältige Weise in Wissenschaft und Technik eingesetzt. Hierbei wird in der Regel ihre Eigenschaft ausgenutzt, im Magnetfeld manipulierbar zu sein. Gemäß ihrem Verhalten im Magnetfeld unterscheidet man superparamagnetische und ferromagnetische Teilchen. Ferromagnetische Teilchen besitzen größere magnetische Momente, so daß sich die 25 Teilchen zu größeren Aggregaten zusammenlagern können, während superparamagnetische Teilchen keinen merklichen Eigenmagnetismus aufweisen, sondern nur im Magnetfeld manipulierbar sind und sich spontan nicht zu größeren 30 Aggregaten zusammenfinden. Superparamagnetische Eigenschaften bilden sich ab einer bestimmten Teilchengröße aus, die in der Regel unter 50 nm liegt.

35 Die Verwendung von magnetischen Teilchen auf dem Gebiet der Medizin erfordern spezielle Oberflächenbehandlungen und Modifizierungen. So ist es bekannt, daß magnetische Teilchen mit Polymeren beschichtet werden können, um 30 toxische Wirkungen einzuschränken oder zu verhindern.

5 Desweiteren werden magnetische Teilchen, insbesondere ferromagnetische Teilchen auch in Polymere eingearbeitet, um diesen Polymeren magnetische Eigenschaften zu verleihen.

10 Bei der Herstellung von magnetischen Dispersionen, insbesondere von sogenannten magnetischen Flüssigkeiten, werden die magnetischen Teilchen gegen Aggregation und Sedimentation durch Oberflächenmodifizierung mit Tensiden geschützt, so daß es möglich ist, magnetische Flüssigkeiten auf der Basis wäßriger und organischer Lösungsmittel herzustellen. Diese Art von Dispersionen werden hauptsächlich in der Speichertechnik benötigt. Die superparamagnetischen Flüssigkeiten finden insbesondere in der 15 Separationstechnik (WO 95/03128) und in der 20 Schmiertechnik Verwendung.

25 Die Stabilisierung superparamagnetischer Teilchen in Flüssigkeiten gegen Aggregation und auch Sedimentation beruhen auf der Eigenschaft der zur Stabilisierung verwendeten Tenside entweder eine hydrophobe Schicht oder eine hydrophile Schicht auszubilden, je nachdem, welches Molekülteil des Tensides in die Flüssigkeit hineinragt. Superparamagnetische Teilchen, die auf 30 ihrer äußeren Oberfläche insbesondere hydrophil orientierte Tensidmolekülteile aufweisen, sind in wäßrigen Medien dispergierbar, während entsprechend hydrophob modifizierte Teilchenoberflächen in organischen Lösungsmitteln dispergierbar sind.

35 Eine Hydrophilierung erreicht man mit wasserlöslichen Polymeren, die durch eine koordinative Bindung eines zum Kontakt an die Teilchenoberfläche fähigen Moleküls fixiert werden kann, z. B. durch Adsorption von

5 Dextranen oder Polyalkylenglykolen (WO 94/21240). Der Kontakt zur Teilchenoberfläche erfolgt dabei in der Regel über eine Carboxy-Gruppe. Hydrophile Teilchenoberflächen erhält man auch, wenn eine 10 biomolekulare Adsorptionsschicht erzeugt werden kann, z. B. aus mittelkettigen Fettsäuren als innere Schicht und ethoxylierten Alkoholen als äußere Schicht (DE 43 25 386 und DE 4372 826).

15 Nachteile dieser Magnetflüssigkeiten bestehen in der losen Bindung der äußeren Adsorptionsschicht zur inneren Adsorptionsschicht. Zur Vermeidung einer Desorption muß oft ein hoher Volumenanteil der zweiten Schicht auch in der Trägerflüssigkeit vorhanden sein. Bei chemischen Reaktionen reagieren dann sowohl die 20 adsorbierten als auch gelösten Bestandteile. Ihre Trennung nach erfolgter Reaktion ist schwierig.

25 Tensidstabilisierte magnetische Teilchen, die sich sowohl in organischen als auch in wässrigen Lösungsmitteln dispergieren lassen, sind nicht bekannt. Ebenfalls nicht bekannt sind magnetische Teilchen, die neben ihrer universellen Dispergierbarkeit auch eine funktionelle Bereitschaft zeigen, chemische Reaktionen einzugehen. Weitere chemische Reaktionen mit der 30 Oberfläche von magnetischen Teilchen zu initiieren, würde die Möglichkeit eröffnen, in einem viel größeren Maße die magnetischen Teilchen als eine Art Carrier in beispielsweise Organismen einzusetzen.

35 In der US 5683615 sind magnetorheologische Flüssigkeiten beschrieben. Diese Flüssigkeiten können im Magnetfeld ihre Fließfähigkeit bis hin zum festen Aggregatzustand verändern. Sie unterscheiden sich damit

5 wesentlich von den sogenannten superparamagnetischen Flüssigkeiten.

10 Die magnetorheologische Flüssigkeit, wie sie in der US 5683615 beschrieben ist, besteht aus magnetischen Teilchen, einer Trägerflüssigkeit und Additiva auf der Basis von Thiocarbamaten.

15 Diese Verbindungsgruppen der Thiocarbamate sind nicht dazu geeignet, sich so an die magnetischen Teilchen anzulagern, daß hydrophobe und hydrophile Oberflächeneigenschaften entstehen, und Bindungsreaktionen mit weiteren Molekülen eingegangen werden können.

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, sowohl magnetische Teilchen und magnetische Dispersionen als auch Herstellungsverfahren für diese anzubieten, wobei die Teilchen sowohl hydrophobe als auch hydrophile Oberflächeneigenschaften aufweisen, Bindungsreaktionen mit weiteren Molekülen einzugehen in der Lage sind und sowohl in wässrigen als auch in organischen Lösungsmitteln eine hohe Aggregationsstabilität aufweisen.

25 30 Die Lösung der Aufgabe erfolgt mit den kennzeichnenden Teilen der Ansprüche 1, 6 und 11.

35 Vorteilhafte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben.

35 Die erfindungsgemäßen magnetischen Teilchen sind aufgrund ihrer amphiphilen Eigenschaften vorteilhafterweise in der Lage sowohl in wässrigen als auch in organischen Trägerflüssigkeiten dispergiert werden zu

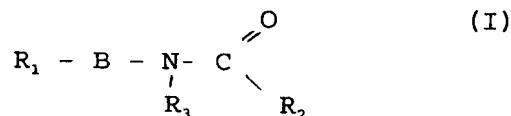
5 können. Außerdem besitzen sie chemisch reaktive Gruppen im hydrophilen Teil und chemisch reaktive Gruppen im hydrophoben Teil der Oberfläche.

10 Es hat sich überraschend gezeigt, daß magnetische Teilchen unter erfundungsgemäßen Bedingungen sogenannte amphiphile Verbindung an ihrer Oberfläche anlagern, wobei sich gleichzeitig hydrophile und hydrophobe Oberflächenbereiche ausbilden.

15 Hierzu sind insbesondere N-acylierte, substituierte Aminosäuren geeignet.

Erfundungsgemäß werden Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eingesetzt.

20



25

wobei

$R_1$  eine Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder Phosphonsäuregruppe bzw. deren Salze,

$R_2$  Alkyl oder Alkenylgruppen von  $C_1$  bis  $C_{30}$ , mit oder ohne OH-Gruppen, enthalten,

30

$R_3$  Gruppen mit positivem Induktionseffekt wie unverzweigte und verzweigte Alkylgruppen von  $C_1$  bis  $C_{10}$ , sowie Wasserstoff, und

B 1 bis 4 Methylengruppen sind.

35

So kann  $R_2$  z. B. aus Myristin-, Laurin-, Öl-, Linol-Linolen-, Undecylen mit endständiger Doppelbindung oder Rizinolsäure bestehen.

5 Es hat sich weiterhin gezeigt, daß nach an sich  
bekannter Herstellung magnetischer Teilchen,  
beispielsweise durch Fällungsreaktion, durch einfache  
Zugabe von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) eine  
10 Stabilisierung der Teilchen unter Beibehaltung der  
hydrophoben und hydrophilen Moleküleigenschaften  
erfolgt.

15 Die in den hydrophoben und hydrophilen Bereichen  
vorhandenen funktionellen Gruppen eignen sich  
hervorragend zusätzlich zur Ankopplung weiterer  
oberflächenmodifizierender und die physikalischen,  
chemischen und biochemischen Eigenschaften verändernder  
Moleküle.

20 So sind in der wässrigen Phase sowohl Umsetzungen mit  
einem Säureanion als auch ungesättigten Verbindungen  
bzw. Hydroxylgruppen der Verbindungen in Formel (I)  
möglich, wie z. B. mit Biomakromolekülen. In der  
25 wässrigen Phase sind chemische Umsetzungen mit der  
Säuregruppe  $R_1$  und den reaktionsfähigen Verbindungen  
von  $R_2$  möglich.

30 Die magnetischen Partikel, die in den erfindungsgemäßen  
magnetischen Teilchen enthalten sind, bestehen aus  
 $Fe_3O_4$ ,  $\gamma$ - $Fe_2O_3$ , Eisenmischoxide von  $Fe_2O_3$  und Oxiden  
zweiwertiger Metallionen wie Magnesium, Beryllium,  
Zink, Mangan, Cobalt, Barium, Strontium und Kupfer  
sowie aus Mischoxide mit dreiwertigen Metallionen wie  
Aluminium, Chrom und seltene Erden oder Mischungen  
35 davon.

Eine weitere vorteilhafte Modifizierung der  
physikalischen und chemischen Eigenschaften der  
erfindungsgemäßen magnetischen Teilchen und deren

5 Dispersionen wird durch eine Einarbeitung (Mischung) bzw. durch Verbinden mit polymeren Substanzen wie z. B. Polystyren, Melaminharze oder Polyacrylate erreicht.

10 Die aus den erfindungsgemäßen magnetischen Teilchen hergestellten magnetischen Dispersionen besitzen den großen Vorteil, daß die Umwandlung von einer Dispersion auf Wasserbasis in eine Dispersion auf Basis organischer Lösungsmittel und umgekehrt auf einfache Weise durch Ausfällung der magnetischen Teilchen mit 15 Lösungsmitteln, die mit Wasser mischbar sind, wie Aceton und/oder niedere Alkohole (Ethanol), und deren Redispergierung in wäßriger oder organischer Phase möglich ist. Die Entfernung von sonst üblicherweise in der flüssigen Phase vorkommenden Tensiden bzw. ein 20 Zusatz von weiteren Tensiden als Dispergierhilfsmittel kann hier entfallen.

25 Die Erfindung wird anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

25

#### **Beispiel 1**

*Zur Herstellung von Magnetitteilchen:*

30 105 g Eisen(II)chlorid als Tetrahydrat und 410 g 40%-ige, wäßrige Eisen(III)chlorid-Lösung werden in 100 ml konz. Ammoniumhydroxid vermischt, wobei sich die Magnetitteilchen als schwarzer Niederschlag bilden. Die Teilchen der instabilen Dispersion werden im Magnetfeld von der wäßrigen Trägerflüssigkeit separiert, und die überstehende Lösung wird mit Wasser ausgetauscht. Dieser Prozeß 35 wird noch zweimal wiederholt. Die hydrophilen Teilchen sind Ausgangsprodukt für die weiteren Reaktionen.

5

**Beispiel 2**

*Zur Herstellung von Maghemit-Teilchen:*

10 Die unter 1 hergestellten Teilchen werden mit 100 ml einer 5%igen wäßrigen Lösung aus Natriumhypochlorid unter Röhren bei Zimmertemperatur versetzt. Es erfolgt eine Gasentwicklung. Am Ende der Reaktionen haben die Teilchen eine bräunliche Farbe.

15

**Beispiel 3**

*Zur Herstellung von amphiphilen Magnetitteilchen:*

20 Zu 50 ml der in Beispiel 1 hergestellten wäßrigen Dispersion mit Magnetitteilchen werden bei 40°C 75 g Korantin SH (Produkt der BASF) unter Röhren hinzugesetzt, und die Mischung auf 60-70°C erwärmt. In dieser Zeit erfolgt die Adsorption des Korantin SH an die Oberfläche der Teilchen. Danach wird nach Zugabe von verdünnter Salzsäure der pH-Wert von 4 eingestellt, wobei die modifizierten Teilchen aggregieren und mittels eines Magneten sedimentieren. Die Teilchen werden einmal mit dest. Wasser und dann mit Ethanol und Aceton gewaschen und anschließend auf einer Tonkachel an der Luft getrocknet.

25

30

**Beispiel 4**

*Bildung einer stabilen wäßrigen Dispersionen:*

35 10 g der so hergestellten Teilchen gibt man in 100 ml einer ammoniumhydroxidhaltigen Lösung mit einem pH-Wert von 9. Die Teilchen beginnen sich schon bei Raumtemperatur langsam zu dispergieren. Dieser Prozeß beschleunigt sich sehr, wenn die Lösung auf 70°C unter Röhren erwärmt wird. Nach 30

5 Minuten erhält man eine magnetische Flüssigkeit mit einer Sättigungsmagnetisierung von 8 mT.

**Beispiel 5**

10 *Bildung einer stabilen Dispersion auf Basis von Kohlenwasserstoffen:*

15 20 g der modifizierten Teilchen von Beispiel 3 werden unter Rühren bei 100°C in 100 ml iso-Octan gegeben. An den Teilchen haftendes Restwasser wird dabei verdampft. Nach 30 Min. hat sich eine magnetische Flüssigkeit mit einer Sättigungsmagnetisierung von 15 mT gebildet.

20 **Beispiel 6**

*Bildung einer Magnetflüssigkeit auf Kohlenwasserstoffbasis aus einer Magnetflüssigkeit auf Basis von Wasser:*

25 Zu 100 ml der in Beispiel 4 hergestellten Magnetflüssigkeit auf wässriger Basis gibt man einige Milliliter einer verdünnten Salzsäurelösung bis die modifizierten Teilchen aggregieren. Diese werden mittels eines Permanentmagneten am Gefäßboden gesammelt und mehrmals mit dest. Wasser gewaschen.

30 Danach gibt man 50 ml iso-Octan zu und erwärmt die Mischung unter Rühren auf 50°C bis die nun hydrophoben Teilchen in der Octanphase dispergiert sind. Die gebildete Magnetflüssigkeit auf Basis von Oktan wird heiß filtriert und soweit eingeeengt, daß eine Sättigungsmagnetisierung von 40 mT erreicht wird. Das Produkt ist sedimentationsstabil über mehrere Monate.

5      **Beispiel 7**

Bildung einer wäßrigen Magnetflüssigkeit aus einer auf Kohlenwasserstoff basierenden Magnetflüssigkeit:  
100 ml der in Beispiel hergestellten Magnetflüssigkeit auf Basis von iso-Octan, wird durch  
10 Zugabe von 50 ml Aceton destabilisiert. Die Teilchen werden mittels Magnet separiert und mit zuerst Ethanol dann Wasser gewaschen. Anschließend werden die Teilchen in einer ammoniumhydroxidhaltigen wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert von 9 bei 80°C unter Rühren dispergiert  
15 Nach Filtration durch ein Glaswollefilter erhält man eine wäßrige Magnetflüssigkeit mit einer Sättigungsmagnetisierung von 5 mT.

20

**Beispiel 8**

Zur Herstellung einer Magnetflüssigkeit auf Basis von Vakuumpumpenölen (Mineralölraffinate):  
Dazu verwendet man als Zwischenprodukt die wäßrige Magnetflüssigkeit, hergestellt nach Beispiel 4.  
25 Diese wird mit verdünnter Salzsäure destabilisiert, das Wasser wird destillativ entfernt und es werden 100 ml des Öls AN 62 (Produkt von Leybold) hinzugesetzt, wobei die Mischung auf 120°C erwärmt wird. Es bildet sich eine Magnetflüssigkeit auf Basis von AN 62 mit einer Sättigungsmagnetisierung von 40 mT.  
30

**Beispiel 9**

35 Herstellung einer wäßrigen Magnetflüssigkeit:  
105 g Eisen(II)chlorid als Tetrahydrat und 410 g 40%-ige, wäßrige Eisen(III)chlorid-Lösung werden in 100 ml konz. Ammoniumhydroxid vermischt, wobei sich die Magnetitteilchen bilden. Die Teilchen der

5 instabilen Dispersion werden im Magnetfeld separiert und die überstehende Lösung wird mit Wasser ausgetauscht. Dieser Prozeß wird noch zweimal wiederholt.

10 Danach werden bei 40°C 75 g Korantin SH (Produkt der BASF) unter Rühren hinzugesetzt und die Mischung auf 60-70°C erwärmt. Dabei bildet sich eine sedimentationsstabile Magnetflüssigkeit, deren Sättigungsmagnetisierung 12 mT betrug.

15 Die Magnetflüssigkeit wird durch Mineralsäurezusatz, z. B. verdünnte Salzsäure, unter Bildung von hydrophoben Magnetiteilchen instabil. Dieser Prozeß kann durch Zusatz von z. B. Ammoniumhydroxid vollständig rückgängig gemacht werden und mehrmals wiederholt werden.

20

#### **Beispiel 10**

Herstellung einer Magnetflüssigkeit auf Basis von Oktan: Die im Beispiel 9 hergestellte Magnetflüssigkeit wird durch Zusatz von Essigsäure (pH>6) so instabil, daß die nun hydrophoben Teilchen ausfallen und die überstehende wässrige Lösung weitgehend abdekantiert werden kann. Anschließend setzt man 100 ml iso-Oktan hinzu und entfernt das Restwasser destillativ mit Hilfe eines Wasserabscheidens. Die gebildete Magnetflüssigkeit auf Basis von Oktan wird heiß filtriert und soweit eingeengt, daß eine Sättigungsmagnetisierung von 40 mT erreicht wird. Das Produkt ist sedimentationsstabil über mehrere Monate.

35

#### **Beispiel 11**

Herstellung einer Magnetflüssigkeit auf Basis von Poly- $\alpha$ -Olefinöl: Dazu verwendet man das unter Beispiel 10 hergestellte Zwischenprodukt: Das Poly-

5        $\alpha$ -Olefinöl wird der magnetischen Flüssigkeit auf Basis von Oktan zugesetzt und das Oktan wird bei 140°C aus der Lösung entfernt. Das Endprodukt ist eine stabile Magnetflüssigkeit auf Basis von Poly- $\alpha$ -Olefinöl mit einer Sättigungsmagnetisierung von  
10       70 mT.

### Beispiel 12

15       *Herstellung einer Magnetflüssigkeit auf Basis von Vakuumpumpenölen (Mineralölraffinate):* Dazu verwendet man als Zwischenprodukt die wäßrige Magnetflüssigkeit, hergestellt nach Beispiel 9. Diese wird mit verdünnter Salzsäure destabilisiert, das Wasser wird destillativ entfernt und es werden 100 ml des Öls AN 62 (Produkt von Leybold)  
20       hinzugesetzt, wobei die Mischung auf 120°C erwärmt wird. Es bildet sich eine Magnetflüssigkeit auf Basis von AN 62 mit einer Sättigungsmagnetisierung von 40 mT.

5

---

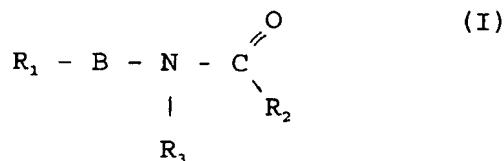
**Magnetische Teilchen, magnetische Dispersionen und  
Verfahren zu ihrer Herstellung**

---

10

**Patentansprüche**

1. Magnetische Teilchen,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
15 auf der Oberfläche von magnetischen Partikeln,  
eine Verbindung der allgemeinen Formel (I)



20

25 gebunden ist, wobei

R<sub>1</sub> eine Carbonsäure-, Sulfonsäure- oder  
Phosphonsäuregruppe bzw. deren Salze,  
R<sub>2</sub> Alkyl oder Alkenylgruppen von C<sub>1</sub> bis C<sub>30</sub>, mit  
oder ohne OH-Gruppen,  
30 R<sub>3</sub> Gruppe mit positiven Induktionseffekt wie  
unverzweigte und verzweigte Alkylgruppen von  
C<sub>1</sub> bis C<sub>10</sub> sowie Wasserstoff  
und  
B 1 bis 4 Methylengruppen sind.

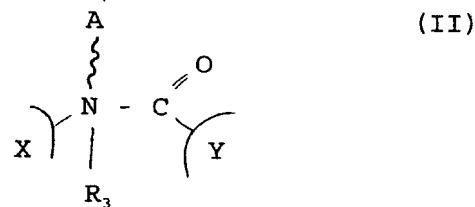
35

2. Magnetische Teilchen nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
daß die Verbindung der allgemeinen Formel (I)  
gemäß der allgemeinen Formel (II)

40

5

10



15

an die Oberfläche des magnetischen Partikels gebunden ist, wobei

A den Bindungsbereich an die Oberfläche,  
X den hydrophilen Bereich der Verbindung (I)

[R<sub>1</sub>-B-] und

Y den hydrophoben Bereich der Verbindung (I)  
[R<sub>2</sub>] kennzeichnet.

20

3. Magnetische Teilchen nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,

25

daß die magnetischen Partikel Maghemit, Magnetit und/oder Metallferrite sind.

30

4. Magnetische Teilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet, daß

die Größe der magnetischen Partikel 2 bis 1000 nm beträgt.

35

5. Magnetische Teilchen nach einem der Ansprüche 1 bis 4,

dadurch gekennzeichnet, daß

die magnetischen Partikel Gemische und/oder Verbunde von Maghemit, Magnetit und/oder Metallferrite mit Polymeren sind.

5

6. Verfahren zur Herstellung magnetischer Teilchen gemäß Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet, daß  
10 auf an sich bekannte Weise durch eine alkalische Fällungsreaktion von Eisensalzlösungen und/oder eisenhaltigen Metallsalzlösungen eine magnetische Partikeldispersionen hergestellt wird, eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) unter Aufrechterhaltung eines pH-Wertes >7 zugesetzt und die wäßrige Phase oder die entstandenen  
15 magnetischen Teilchen entfernt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6,  
20 dadurch gekennzeichnet, daß die magnetischen Teilchen getrocknet werden.
8. Verfahren zur Herstellung von magnetischen Dispersionen auf Wasserbasis,  
25 dadurch gekennzeichnet, daß die magnetischen Teilchen gemäß Anspruch 1 ohne Zusatz von Dispergierhilfsmitteln in Wasser dispergiert werden.
- 30 9. Verfahren zur Herstellung einer magnetischen Dispersion auf Basis organischer Lösungsmittel,  
dadurch gekennzeichnet, daß die magnetischen Teilchen gemäß Anspruch 1 ohne Zusatz von Dispergierhilfsmitteln in einem  
35 organischen Lösungsmittel dispergiert werden.
10. Verfahren nach Anspruch 9,  
dadurch gekennzeichnet, daß

5       als organische Lösungsmittel apolare aprotische Lösungsmittel eingesetzt werden.

11. Verfahren zur Herstellung von magnetischen Dispersionen auf Wasserbasis,  
10       dadurch gekennzeichnet, daß  
      die magnetischen Teilchen der gemäß Anspruch 9  
      hergestellten magnetischen Dispersion separiert  
      und eine Redispergierung der magnetischen Teilchen  
      in einer wäßrigen Phase mit einem pH-Wert >7  
15       erfolgt.

12. Verfahren nach Anspruch 11,  
      dadurch gekennzeichnet, daß  
      die Separierung der magnetischen Teilchen durch  
20       Zusatz von mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln  
      und Abtrennen der flüssige oder festen Phase auf  
      an sich bekannte Weise erfolgt.

13. Verfahren nach Anspruch 11,  
25       dadurch gekennzeichnet, daß  
      daß die Separierung der magnetischen Teilchen  
      durch Anlegen eines magnetischen Feldes erfolgt.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13,  
30       dadurch gekennzeichnet, daß  
      die Redispergierung zwischen 40 und 90 °C erfolgt.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14,  
      dadurch gekennzeichnet, daß  
35       die wäßrige Phase gepuffert ist.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15,  
      dadurch gekennzeichnet, daß

5 die Redispergierung ohne Zusatz von Dispergiermitteln wie Tenside erfolgt.

10 17. Verfahren zur Herstellung von magnetischen Dispersionen auf Basis organischer Lösungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß die magnetischen Teilchen der gemäß Anspruch 8 hergestellten magnetischen Dispersion separiert und eine Redispergierung der magnetischen Teilchen in einem organischen Lösungsmittel erfolgt.

15 18. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Redispergierung zwischen 40 und 90°C erfolgt.

20 19. Verfahren nach Anspruch 15 oder 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Redispergierung ohne Zusatz von Dispergiermitteln wie Tenside erfolgt.

25 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Separierung der magnetischen Teilchen durch Zusatz von mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln und Abtrennen der flüssige oder festen Phase auf an sich bekannte Weise erfolgt.

30 21. Verfahren nach Anspruch 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Separierung der magnetischen Teilchen durch Anlegen eines magnetischen Feldes erfolgt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 99/08352

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 H01F1/36 H01F1/44

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 H01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.       |
|----------|--|-----------------------------|
| X        | US 5 064 550 A (WYMAN JOHN E)<br>12 November 1991 (1991-11-12)<br><br>column 2, line 50 -column 3, line 7<br>column 5, line 25 -column 6, line 68;<br>claims 1,6,12,26; examples 4,9<br>---- | 1-10,12,<br>13,17,<br>20,21 |
| A        | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 013, no. 031 (E-707),<br>24 January 1989 (1989-01-24)<br>& JP 63 232402 A (NIPPON SEIKO KK),<br>28 September 1988 (1988-09-28)<br>abstract<br>-----        | 1                           |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2000

Date of mailing of the international search report

21/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decanniere, L

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08352

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 5064550 A                           | 12-11-1991       | WO 9014672 A            | 29-11-1990       |
| JP 63232402 A                          | 28-09-1988       | NONE                    |                  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

|                              |
|------------------------------|
| Institutionales Aktenzeichen |
| PCT/EP 99/08352              |

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 H01F1/36 H01F1/44

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 H01F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr.          |
|-----------|---|-----------------------------|
| X         | US 5 064 550 A (WYMAN JOHN E)<br>12. November 1991 (1991-11-12)<br><br>Spalte 2, Zeile 50 -Spalte 3, Zeile 7<br>Spalte 5, Zeile 25 -Spalte 6, Zeile 68;<br>Ansprüche 1,6,12,26; Beispiele 4,9<br>---- | 1-10,12,<br>13,17,<br>20,21 |
| A         | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 013, no. 031 (E-707),<br>24. Januar 1989 (1989-01-24)<br>& JP 63 232402 A (NIPPON SEIKO KK),<br>28. September 1988 (1988-09-28)<br>Zusammenfassung<br>-----         | 1                           |
|           |   |                             |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,

aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 14. Februar 2000  | 21/02/2000  |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5618 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Decanniere, L  |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08352

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| US 5064550 A                                    | 12-11-1991                 | WO 9014672 A                   | 29-11-1990                 |
| JP 63232402 A                                   | 28-09-1988                 | KEINE                          |                            |